

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-162959

(43)Date of publication of application : 19.06.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/26

(21)Application number : 08-319567

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1996

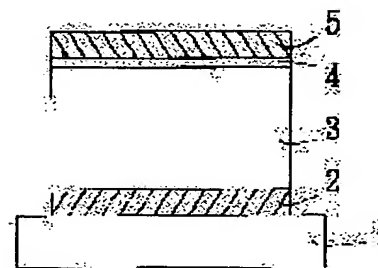
(72)Inventor : HOSOKAWA CHISHIO
MATSUURA MASAHIRO
SHOJI HIROSHI

(54) ORGANIC ELECTRO-LUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element having its hightransparency cathode at a low resistance and superior durability by constituting the cathode by an electron implanting electrode layer and a non-crystal translucent conductive layer and making this electrode layer adjacent to an organic layer.

SOLUTION: An organic layer 3 containing an organic luminescence layer is intervened between an anode 2 and a cathode, and the cathode is constituted by an electron implanting electrode layer 4 and a non-crystal translucent conductive film 5. Since the cathode is thus constituted, the electron implanting electrode layer 4 easily degraded is protected by the non-crystal translucent conductive film 5, this electrode layer 4 can be thinned, and as a result a translucent cathode can be produced. The noncrystal translucent conductive film 5 is preferably made of an In-Zn-O based oxide, which is formed by a sputtering method or the like. The electron implanting electrode layer 4 is made of an electron implanting metal, for example, Mg or alkali earth metal oxide, for example BaO or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開平10-162959

(43)公開日 平成10年(1998)6月19日

| | | |
|--------------------------|------|------------|
| (5)Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I |
| H05B 33/26 | | H05B 33/26 |

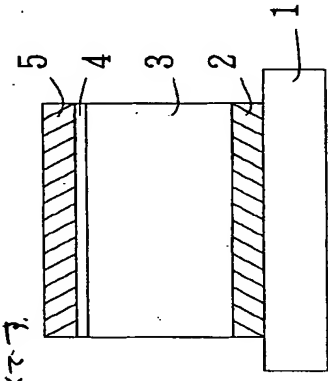
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全10頁)

| | | | |
|----------|------------------|---------|------------------------------|
| (21)出願番号 | 特願平8-319567 | (71)出願人 | 000183646 出光興産株式会社 |
| (22)出願日 | 平成8年(1996)11月29日 | (72)発明者 | 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 細川 地南 |
| | | (72)発明者 | 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 松浦 正英 |
| | | (72)発明者 | 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 東海林 弘 |
| | | (74)代理人 | 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 弁理士 東平 正道 |

(54)【発明の名称】有機エレクトロロミナセンス素子

必要の範囲でOKで7.

(57)【要約】
【課題】 低抵抗かつ高透明な陰極を有するとともに、発光効率および耐久性（耐退熱性）に優れ、透明発光素子としても利用可能な有機エレクトロロミナセンス素子（EL素子）の提供。
【解決手段】 陽極と陰極との間に有機発光層を含む有機電極が介在してなる有機EL素子であって、前記陰極が電子注入陰極層と非晶質透明導電膜とからなり、かつ前記電子注入陰極層が前記有機電極と接する構成を有する有機EL素子を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極と陰極との間に有機発光層を含む有機電極が介在してなる有機エレクトロロミナセンス素子であって、前記陰極が電子注入陰極層と非晶質透明導電膜とからなり、かつ前記電子注入陰極層が前記有機電極と接することを特徴とする有機エレクトロロミナセンス素子。

【請求項2】 電子注入陰極層が、電子注入性の金属、合金およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれた1種または2種以上を用いて、超薄膜状に形成されていることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロロミナセンス素子。

【請求項3】 電子注入陰極層が、電子注入性の金属、合金およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれた1種または2種以上と電子伝導性の有機物の混合物であることとを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロロミナセンス素子。

【請求項4】 電子注入陰極層が、島状電子注入域からなることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロロミナセンス素子。

【請求項5】 非晶質透明導電膜が、インジウム（I n）、亜鉛（Z n）、酸素（O）からなる酸化物を用いて、形成されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロロミナセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】
【産業上の利用分野】 本発明は、発光を素子の両側に取り出すことができる、耐久性に優れた有機エレクトロロミナセンス素子に関する。

【0002】
【従来の技術】 電界発光を利用したエレクトロロミナセンス素子（以下、EL素子と略記する。）は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

【0003】 EL素子には、発光材料として無機化合物を用いる無機EL素子と、有機化合物を用いる有機EL素子とがあり、このうち、有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くし得る小型化が容易であるため、次世代の表示素子としてその実用化研究が積極的になされている。有機EL素子の構成は、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、ガラス板等を用いた基板の上に、透明陰極を積層する構成が通常採用されている。この場合、発光は基板側に取り出される。

【0004】ところで、近年以下の理由で、陰極を透明にして発光を陰極側に取り出す試みがなされている。

(7) 陰極を透明とすれば、透明な発光素子ができ、
(4) 透明な発光素子の背景色として任意な色を採用でき、発光時以外にもカラフルなディスプレイとすることが

(2) 特開平10-162959

でき、裝飾性が改良される。また、背景色として黒を採用した場合には、発光時のコントラストが向上する。

(ウ) カラーフィルターや電磁誘導を用いる場合は、発光素子の上にこれらと置くことができる。このため、これらの層を考慮することなく素子を製造することができ、その利点として、例えば、陰極を形成させる際に基板温度を高くすることができ、これにより陰極の抵抗値を下げるができる。

【0005】陰極を透明にすることにより、前記のような利点が得られるため、透明陰極を用いた有機EL素子を作成する試みがなされている。特開平8-185984号公報には、透明導電層よりなる第1の電極層と、超薄膜の電子注入陰極層及びその上に形成される透明導電層よりなる第2の電極層を設けた、透明な有機EL素子が開示されている。そして、これらの透明導電層を構成する物質として、ITO（インジウムチンオキサイド）やSnO₂が開示されている。しかし、これらはX線回折ピークが消失する程度にまで結晶性をなくすることはできず、本質的に結晶質である。このため、有機電極を介して基板に積層するに際して、有機電極の損傷を防ぐために基板温度を室温～100℃近くに設定して蒸着した場合は、比抵抗値が高い透明導電層が形成される（ITOでは、1×10⁻⁴Ω・cm程度以上となる）。そして、そのような有機EL素子においては、透明導電層の配線レイアウトで電圧降下が発生し、発光に不均一性が生じるため、比抵抗値を下げる改良が求められている。また、ITOやSnO₂は、本質的に結晶質であるため、結晶粒界より水分や酸素が侵入しやすい。このため、酸素と酸素とされる電子注入陰極層が劣化をうけ易く、その結果、発光欠陥が生じたり、発光しなくなったりするなど、耐久性が十分とはいえず、更なる改良が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記従来技術を解決し、低抵抗かつ高透明の陰極を有する有機EL素子を提供することにある。本発明の目的は、また、陰極を構成する透明導電膜から水分や酸素が侵入しにくく、耐久性に優れた有機EL素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、陰極を構成する透明導電膜として非晶質の透明導電膜を採用することにより、上記の課題が解決されることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成させたものである。

【0008】すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

(1) 陽極と陰極との間に有機発光層を含む有機電極が介在してなる有機エレクトロロミナセンス素子であって、前記陰極が電子注入陰極層と非晶質透明導電膜とからなり、かつ前記電子注入陰極層が前記有機電極と接する

ことを特徴とする有機エレクトロロミネルセックス素。
(2)、電子注入電極層が、電子注入性の金属、合金およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれた1種または2種以上を用いて、超導状態に形成されていることを特徴とする前記(1)記載の有機エレクトロロミネルセックス素。

(3)、電子注入電極層が、電子注入性の金属、合金およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれた1種または2種以上と電子伝導性の有機物の混合物であることを特徴とする前記(1)記載の有機エレクトロロミネルセックス素。

(4)、電子注入電極層が、島状電子注入域からなることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロロミネルセックス素。

(5)、非品質透明導電膜が、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、酸素(O)からなる酸化物を用いて、形成されていることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の有機エレクトロロミネルセックス素。
[0009]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の有機E_L素子は、陽極と陰極との間に有機発光層を含む有機層が介在しており、陰極は電子注入電極層と非品質透明導電膜とによって構成されており、しかも電子注入電極層が有機層と接するという構成で成り立っている。この構成は、例えば、図1により模式的に示すことができる。以下に、これらの構成について説明する。

[0010] <非品質透明導電膜>まず、本発明の有機E_L素子において陰極を構成する非品質透明導電膜について説明する。本発明で用いる非品質透明導電膜は、非品質で透明性を有するものであればよいが、前記したように、電圧降下とそれに起因する発光の不均一性の排除のため、比抵抗値が $5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

[0011] また、材質としては、In-Zn-O系の酸化物が好ましい。ここで、In-Zn-O系の酸化物とは、主要カチオン元素としてインジウム(In)及び亜鉛(Zn)を含有する非品質酸化物物からなる透明導電膜である。Inの原子比[In/(In+Zn)]は0.45～0.90が好ましい。それは、この範囲外では導電性が低くなる可能性があるからである。Inの原子比[In/(In+Zn)]は、導電性の点で0.50～0.90が特に好ましく、0.70～0.85が更に好ましい。

[0012] 上記非品質酸化物は、主要カチオン元素として実質的にIn及びZnのみを含有するものであってよいし、その他に価数が正3価以上の1種以上の第3元素を含有するものであってもよい。前記第3元素の具体例としては、スズ(Sn)、アルミニウム(Al)、アンチモン(Sb)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム

(Ge)、チタン(Ti)等があげられるが、導電性が向上するという点でSnを含有するものが特に好ましい。また、第3元素の含有量は、その総量の原子比(全第3元素)/(In+Zn+(全第3元素))が0.2以下となる量が好ましい。第3元素の総量の原子比が0.2を超えると、イオンの散乱により導電性が低くなる場合がある。第3元素の総量の特に好ましい原子比は0.1以下である。なお、組成が同じであっても、結晶化したものは非品質のものより導電性に劣るため、この点からも非品質の透明導電膜を使用する必要がある。

[0013] 上述の非品質酸化物は、薄膜にすることで透明導電膜として利用可能となる。このときの膜厚は、概ね3～3000nmとするのが好ましい。それは、3nm未満では導電性が十分とならず、3000nmを超えると光透過性が低下したり、有機E_L素子を製造する過程や製造後において故意又は不可避的に有機E_L素子を変形させるときに透明導電膜にクラック等が生じやすくなる。透明導電膜の特に好ましい膜厚は5～1000nmであり、更に好ましい膜厚は10～800nmである。

[0014] 本発明の有機E_L素子において、蒸板上に陽極および有機層を介して陰極が形成される場合、電子注入電極層の上に非品質透明導電膜(酸化物)が形成される。非品質透明導電膜の形成手法としては、スパッタリング法の他、化学蒸着法、ゾルゲル法、イオンプレーティング法等を採用できるが、有機層への熱的影響が少なくことや開成性の観点より、スパッタリング法が好ましい。この場合、スパッタリング時に発生するプラズマにより有機層が損傷を受けないように注意する必要がある。また、有機層の耐熱性は低いので、蒸板の温度を200℃以下とするのが好ましい。

[0015] スパッタリングの方法は、RFあるいはDCマグネトロンスパッタリング等でも反応性スパッタリングでもよく、使用するスパッタリングターゲットの組成やスパッタリングの条件は、成膜しようとする透明導電膜の組成等に応じて適宜選択される。RFあるいはDCマグネトロンスパッタリング等によりIn-Zn-O系の透明導電膜を形成させる場合には、下記(1)～(ii)のスパッタリングターゲットを用いることが好ましい。

[0016] (i) 酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物からなる焼結体ターゲットで、インジウムの原子比が所定のもの。ここで、「インジウムの原子比が所定のもの」とは、最終的に得られる膜におけるInの原子比[In/(In+Zn)]が0.45～0.90の範囲内の所望値となるものを意味するが、焼結体ターゲットにおける原子比が概ね0.50～0.90のものである。この焼結体ターゲットは、酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物からなる焼結体であってもよいし、In₂

O、(ZnO)m(m=2～20)で表される六方晶層状化合物の1種以上から実質的になる焼結体であってもよいし、In₂O₃(ZnO)m(m=2～20)で表される六方晶層状化合物の1種以上とIn₂O₃及び/又はZnOとから実質的になる焼結体であってもよい。なお、六方晶層状化合物を表す前記式においてmを2～20に限定する理由は、mが前記範囲外では六方晶層状化合物とならないからである。

[0017] (ii) 酸化物系デイスルと、このデイスル上に配置した1種以上の酸化物系ターゲットとからなるスパッタリングターゲット。酸化物系デイスルは、酸化インジウム又は酸化亜鉛から実質的になるものであってもよいし、In₂O₃(ZnO)m(m=2～20)で表される六方晶層状化合物の1種以上から実質的になる焼結体であってもよいし、In₂O₃(ZnO)m(m=2～20)で表される六方晶層状化合物の1種以上とIn₂O₃及び/又はZnOとから実質的になる焼結体であってもよい。また、酸化物系ターゲットとしては、上記酸化物系デイスルと同様のものを使用することができ、酸化物系デイスル及び酸化物系ターゲットの組成並びに使用割合は、最終的に得られる膜におけるInの原子比[In/(In+Zn)]が0.45～0.80の範囲内の所望値となるように適宜決定される。

[0018] 前記(i)～(ii)のいずれのスパッタリングターゲットもその純度は98%以上であることが好ましい。98%未満では、不純物の存在により、得られる膜の耐熱性(耐久性)が低下したり、導電性が低下したり、光透過性が低下したりすることがある。より好ましい純度は99%以上であり、更に好ましい純度は99.9%以上である。

[0019] また、焼結体ターゲットを用いる場合、このターゲットの相対密度は70%以上とすることが好ましい。相対密度が70%未満では、成膜速度の低下や膜質の低下をまねき易い。より好ましい相対密度は85%以上であり、更に好ましくは90%以上である。

[0020] ダイレクトスパッタリング法により透明導電膜を設ける場合のスパッタリング条件は、ダイレクトスパッタリングの方法やスパッタリングターゲットの組成、用いる装置の特性等により適宜変わってくるために一概に規定することは困難であるが、DCダイレクトスパッタリング法による場合には例えば下記のように設定することが好ましい。

[0021] スパッタリング時の真空度およびターゲット印加電圧は以下のよう設定することが好ましい。スパッタリング時の真空度は $1.3 \times 10^{-1} \sim 6.7 \times 10^{-1}$ Pa程度、より好ましくは $1.7 \times 10^{-1} \sim 1.3 \times 10^{-1}$ Pa程度、更に好ましくは $4.0 \times 10^{-1} \sim 6.7 \times 10^{-1}$ Pa程度とする。また、ターゲットの印加電圧は200～500Vが好ましい。スパッタリング時の真空度が 1.3×10^{-1} Paを満たさない(1.3×10

0⁻¹Paよりも圧力が低い)とプラズマの安定性が悪く、 6.7×10^1 Paよりも高い(6.7×10¹ Paよりも圧力が高い)とスパッタリングターゲットへの印加電圧を高くすることができなくなる。また、ターゲット印加電圧が200V未満では、良質の膜を得るのが困難になったり、成膜速度が制限されることがある。

[0022] 雰囲気ガスとしては、アルゴンガス等の不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスが好ましい。不活性ガスとしてアルゴンガスを用いるばあい、このアルゴンガスと酸素ガスとの混合比(体積比)は概ね1:1～9:9.99:0.01、好ましくは9:1～99.9:0.1とする。この範囲を外れると、低抵抗かつ光透過率の高い膜が得られない場合がある。

[0023] 蒸板温度は、有機層の耐熱性に応じて、当該有機層が熱により変形や変質を起こさない温度の範囲内で適宜選択される。蒸板温度が室温未満では冷却用の機器が別途必要となるため、製造コストが上昇する。また、蒸板温度を高温に加熱するにしたがって、製造コストが上昇する。このため、室温～200℃とするのが好ましい。

[0024] 前記した(i)～(ii)等のスパッタリングターゲットを用いて上述したような条件でダイレクトスパッタリングを行うことにより、目的とする透明導電膜を有機層上に設けることができる。

[0025] <電子注入電極層>次に、電子注入電極層について説明する。電子注入電極層とは、発光層を含む有機層に良好に電子注入ができる電極層であり、透明発光素子を得るためには、光透過率が50%以上であることが好ましく、このためには膜厚を0.5～20nm程度の範囲とすることが望ましい。

[0026] 電子注入電極層としては、例えば、仕事関数3.8eV以下の金属(電子注入性の金属)、例えば、Mg、Ca、Ba、Sr、Li、Yb、Eu、Y、Scなどを用いて膜厚を1nm～20nmとした層を挙げることができる。この場合において、50%以上、特に60%以上の光透過率を与える構成が好ましい。

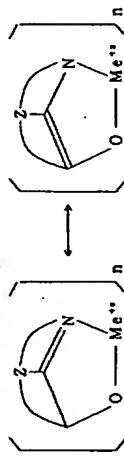
[0027] 他の好ましい例としては、前記の仕事関数3.8eV以下の金属(複数種でもよい。)と仕事関数4.0eV以上の金属との合金(電子注入性の合金)を用いた電子注入電極層を設けることができる。このように合金としては、電子注入電極層の形成が可能な合金であれば足りるが、例えば、アルミニウム-リチウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-リチウム合金、鉛-リチウム合金、ビスマス-リチウム合金、スズ-リチウム合金、アルミニウム-カルシウム合金、アルミニウム-バリウム合金、アルミニウム-スカンジウム合金を挙げることができる。この場合において、膜厚を1nm～20nmとすることが好ましく、50%以上、特に60%以上の光透過率を与える層とすることが好ましい。

ながら、真空槽内に酸素を導入して真空度を $10^{-1} \sim 10^{-4}$ Paとし、酸素とアルカリ土類を反応させながら蒸着させる方法が好ましい。また、アルカリ土類金属酸化物を電子ビーム蒸着法により酸素を用いる方法を採用することもできる。

【0031】なお、これまで説明した、電子注入性の金属、合金、アルカリ土類金属酸化物については、1種のみでなく2種以上を用いて電子注入電極層を形成することもできる。

【0032】更に他の好ましい例として、電子注入電極層は、電子注入性の金属、合金あるいはアルカリ土類金属酸化物と電子伝導性の化合物との混合層であつてもよい。

【0033】電子注入性の金属、合金、アルカリ土類金属化合物としては、前記した金属、合金、アルカリ土類金属化合物を挙げることができる。また、これらは、1 題のみでなく2組以上を用いることもできる。一方、電子伝達性の化合物は、電子を伝達する化合物であればよく、好く、好ましく、好ましい化合物として、キレート化オキシノイド化合物を挙げるとして、更に好適な化合物として下式で表されるものが挙げられる。



ニドロキシ-5-キリノニル)メタン]、ジリチウム
エピンドリジオン等が挙げられる。

【0037】また、電子注入性の金属、合金、アルカリ土類金属酸化物と電子伝達性の化合物との組合（重量比）は、100:1~1:2とすることが好ましい。電圧は、2元同時蒸着法により形成するのが好ましい。基板温度は、10~100℃の間で設定すればよい。

【0038】更に他の好ましい例として、電子注入電極が島状の電子注入域である構成を挙げることができ、ここで、島状とは、例えば図2に示すように、不連続領域に電子注入生性化合物層が形成されている。この層は有機電極の表面を覆いつくすことがないことを意味する。電子注入域とは、例えば仕事関数3.8 eV以下の低仕事関数の金属、酸化物、有機金属、鹽化金属、ケイ化金属などをも島状に不連続に形成させたものであり、その形状及び大きさにについては特に制限はないが、粒子形状としては結晶状であって、大きさが0.5 nm~5 μ m程度のものが好ましい。

【0039】また、この電子注入域は、薄膜状を指すも

のでも、孤立原子分散の状態を示すものでもない。上記
 の低圧事象間の金属又は化合物が、粒子状の形態で導電
 性薄膜上又は有機化合物層内に分散されている状態を指
 す。このような分散により、有機化合物層と接触してい
 る面積がきまくなり、電子は1性が実する

【0040】上記腐食性電子注入層を構成する低仕事関数金属の一例として、仕事関数3.8 eV以下の金属及び合金とし、仕事関数3.8 eV以下の金属及び合金とを挙げることができ、例えば、前記した金属及び合金とを挙げ、また、低仕事関数の酸化物が好ましく、特にCaO、BaO、SrOなどが好適であり、また、これらと他の金属酸化物との固溶体も好ましく挙げることができ。更に、低仕事関数のホウ化金属や窒化金属として、例えば希土類のホウ化物、希土類のチタ化物あるいはTiNなどが好ましく挙げられる。

【0041】 鳥状電子注入域の形成方法としては、抵抗加熱蒸着法や電子ビーム蒸着法を採用することができ、後者の場合、高融点のホウ化金属、窒化金属または酸化物を電子ビーム蒸着により鳥状に不連続に形成させる。

【0042】本発明の有機EL素子においては、陰極が電子注入電極層と非晶質透明導電膜とで構成されているため、劣化しやすい電子注入電極層が非晶質透明導電膜で保護されることとなり、電子注入電極層を腐くすることができ、結果として、透明陰極を作成できるという利点を有する。

【0043】また、電子注入電極層が有機層と接することによって、電子が有機層に注入される。これにより、発光層の発光面が有機層の注入と相まってより著しく形成される。本発明の発光層の構造において、通常、基板上に発光層を形成するときに有機層を積層する構成を採用するが、この場合、有機発光層を含む有機層の上に電子注入電極層を形成する。形成方法は、前記のとおりであるが、他のさまざまな方法としてスパッタリング法がある。この手法を用いるに際しては、プラズマにより有機層が損傷を受ける可能性がある。また、注意を要する必要がある。

【0044】＜有機層＞本発明の有機EL素子において、陽極と陰極との間に介在する有機層は、少なくとも発光層を含む。有機層は、発光層のみからなる層であってもよく、また、発光層とともに、正孔注入輸送層など

(Q0045) この有電EL素子において、発光層は陰極又は正孔輸送層により正孔を注入し、(1) 電界印加時に、陽極又は正孔輸送層により電子を注入することができ、かつ、電子を注入する電圧を注入することによって、電圧を移動させることができる機能。(2) 注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる発光機構。(3) 電子と正孔の再結合の際に、発光層内部に提供し、これを発光に利用している。この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来の有機EL素子における公知のものを用いることができ、

【0046】また、正孔注入輸送層は、正孔伝達化合物からなる層であって、隔壁より注入された正孔を発光層に伝達する機能若し、この正孔注入輸送層を隔壁と発光層との間に介在させることにより、より低い電圧で多量の正孔が隔壁に注入される。その上、電子注入層より発光層に注入された電子は、発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面近くに蓄積され且し素子の発光効率を向上させ、発光能力の増強に寄与する。この正孔注入輸送層に用いられる正孔伝達化合物については特に制限はなく、従来有機EL素子における正孔伝達化合物として公知のものを使用することができる。正孔注入輸送層は、單層のみでも多層とすることができ、

【0047】＜陽極＞陽極は、仕事関数が4.8 eV以上の導電性を示すものであれば特に制限はない。仕事関数が4.8 eV以上の金属又は透明導電膜（導電性酸化物膜）又はこれらを組み合わせたものが好ましい。陰極等では、必ずしも透明である必要はなく、黒色のカーボン層等をコーティングしてもよい。

【0048】好適な金属としては、例えば、Au、D

ては、例えば、 In-Zn-O 、 In-Sn-O 、 Zn-O-Al 、 Zn-Sn-O を挙げることができる。また、複層体としては、例えば、 Au-In-Zn-O の複層体、 Pt-In-Zn-O の複層体、 In-Sn-O と Pt の複層体を挙げることができる。

【0049】また、陽極は、有機層との界面が仕事関数 4.4 eV以上であればよい。陰極を 2層とし、有機層と接しない順に仕事関数 4.8 eV以下の導電性膜を用いてもよい。この場合、Al、Ta、W等の金属や Al_xAyAu_z合金、Ta-W合金等の合金等を用いることができる。また、ドープされたポリアニリンやドーピングされたポリアニリンピレンジニレン等のドーパされた導電性分子（P、R、S-Si、 α -SiC、 α -CNなどの非晶半導体）を用いることができる。更に、黒色の半導性の酸化物質である Cr₂O₃、Pr₂O₃、NiO、Mn₂O₃、In₂O₃ 等を用いることができる。

【0050】陽極の膜厚は、50～300nm程度とすることが好ましい。膜厚が50nm未満では、抵抗値を上げる、なり過ぎる場合がある。一方、300nmを超える、有機E1素子において、陽極がバターンされている、有機E1素子で生じた段差により上部の膜、例えば有機層や陰極が空切れや断線を起こす場合がある。

【0051】＜有線ＬＳＩ素子の構成＞本発明の有線ＬＳＩ素子は、暗延と蝕延との間に有線発光層を含む有線層が在しており、陰極は電子注入電極層と非晶質透明導電層とによって構成されており、しかも電子注入電極層が有線層と接するという構成を具備している。本発明の

て、種々の機能を持たせることができる。以下に本発明の有機EL素子を利用した構成を例示する。

- 【0052】① 透明陽極/有機層/電子注入電極層/非晶質透明電極
- ② 陽極/有機層/電子注入電極層/非晶質透明電極/カラーフィルター
- ③ 陽極/有機層/電子注入電極層/非晶質透明電極/色変換層
- ④ 透明陽極/有機層/電子注入電極層/非晶質透明電極/黒色光吸収層
- ⑤ 透明陽極/有機層/電子注入電極層/非晶質透明電極/背景色形成層
- ⑥ 黒色光吸収層/透明陽極/有機層/電子注入電極層/非晶質透明電極
- ⑦ 背景色形成層/透明陽極/有機層/電子注入電極層/非晶質透明電極

前記①の構成の場合、両方の電極が透明なので、透明表示素子が形成される。

【0053】②や③の構成の場合、陽極を支持基板上に形成し、支持基板とは逆方向に発光の取り出しができるので、カラーフィルターや色変換層の上に陽極を形成する必要がない。従って、陽極を形成する際に基板温度が150℃以上となつてしまうようなプロセスを採用することができ、陽極の抵抗値を下げる上で大きなメリットがある。また、カラーフィルターや色変換層は陽極形成後に形成されるため、高温プロセスの採用による劣化を心配する必要がない。図3に、②の構成を例示する。なお、この構成としては、蛍光性色素を含有する透明性がリマからなり、EL発光色を蛍光により別の色に変換するものであることが好ましい。

【0054】また、④や⑤の構成で、多くの画素を得させた態様においては、基板上に陽極以外の補助配線やTFT (Thin Film Transistor) が形成されるため、基板方向に光を取り出すと、補助配線やTFTが光を遮断し、光取り出しの開口率が落ち、結果としてディスプレイの輝度が小さくなり、画質が落ちるという欠点がある。本発明を用いれば基板上は逆の方向に光の取り出しができるが、この場合には光が遮断されず光取り出しの開口率が落ちない。

【0055】④や⑤の構成においては、画素がオフのときに黒色に見えるので、入射光が反射せず、ディスプレイのコントラストが向上するという利点がある。図4に、④の構成を例示する。④や⑤の構成においては、種々の背景色や図柄を採用することができ、画素がオフのときに背景色や図柄に見えるディスプレイとすることができ、図5に、④の構成を例示する。

【0056】なお、前記②～⑤の構成において、色変換層、カラーフィルター、黒色光吸収層及び背景色形成層は、必ずしも電極に密着する必要があるなく、中間層を介在させてもよいし、その効果が発現される限り、図3に示す

板を用いて上記と同様の方法により積層体を形成し、X線回折により確認した。

【0061】さらに、前記した素子の作成方法と同様の方法を用いて、ITO薄膜付きガラス基板上に直接、電子注入電極層および非晶質透明電極層を積層した積層体を作成し、波長460nmの光の透過率を計測したところ、63%と高透明のものであった。

【0062】<有機EL素子の評価>前記実施例の製造方法により形成された非晶質透明電極について、三菱化成社製のコレクタグラフを用いた図録法により面抵抗値を調べたところ、17Ω/□であった。そして、膜厚が200nmであるため、比抵抗は、 $3.4 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ と低抵抗であることが確認された。

【0063】次に、ITO薄膜を陽極とし、前記非晶質透明電極を陰極として、電圧を8V印加したところ、 $3.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度となり、非晶質透明電極より観察したところ、 $60 \text{ Cd}/\text{m}^2$ の発光があった。

また、発光は、Alqより生じた緑色発光であった。更に、この素子を大気中、70%RH (相対湿度)の雰囲気中に100時間放置したところ、無発光点は肉眼では観察されず、素子の発光性能も維持されていた

【0064】比較例1

実施例1と同様の方法により有機EL素子を作成した。ただし、In-Zn-O系酸化物膜を形成させず代わり、市販のITOターゲットを用いて結晶質透明電極であるところのITO膜を形成させた。

【0065】その後、実施例1と同様の方法により有機EL素子の性能を評価したところ、面抵抗値は130Ω/□であった。そして、膜厚が200nmであるため、比抵抗は、 $2.6 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ と高抵抗であることが確認された。次に、この有機EL素子に電圧を8V印加したところ、 $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度となり、非晶質透明電極より観察したところ、 $60 \text{ Cd}/\text{m}^2$ の発光があった。発光は、Alqより生じた緑色発光であった。この素子を大気中、70%RHの雰囲気中に100時間放置したところ、無発光点は肉眼で無数確認され、発光欠陥が多いことが確認された。

【0066】以上の結果より、本発明の有機EL素子は、陰極の透明性が高く、かつ陰極を構成する非晶質透明電極が低抵抗であるため発光効率が高く、更に非晶質であるため、耐久性に優れ、発光欠陥が生じにくいことが確認された。ところで、電子注入電極層の酸化により発光欠陥が生じることが知られている。本発明の有機EL素子では、電子注入電極層の上に非晶質透明電極が形成され、この透明電極には結晶粒界が存在しないため、酸素や水分の侵入が防がれ前記の結果となったものと考えられる。

【0067】実施例2

<有機EL素子の作成>実施例1で用いたものと同様のITO薄膜付きガラス基板を、実施例1と同様に真空蒸着装置内に基板ホルダーに取り付け、真空蒸着5×10⁻¹Paまで減圧した。なお、あらかじめ真空蒸着装置の抵抗加熱ポートには、CuPc、TPD及びAlqをそれぞれ200mgずつ入れ、また抵抗加熱フィラメント

着装置内の基板ホルダーに取り付け、真空蒸着5×10⁻¹Paまで減圧した。なお、あらかじめ真空蒸着装置の抵抗加熱ポートには、CuPc、TPD及びAlqをそれぞれ200mgずつ入れ、また抵抗加熱フィラメントにはアルミニウム-リチウム合金 (Li含量: 2重量%) を入れておいた。

【0068】まず、CuPcをITO薄膜付きガラス基板上に25nm蒸着し、次にITOを40nm蒸着し、更にAlqを60nm蒸着した。次に、形成された積層体の上にマスクを配置し、真空度が1×10⁻¹Paとなるまで酸素を導入し、バリウム (Ba) を膜厚1.0nmまで蒸着し、電子注入電極層であるBaOを形成させた。なお、Baは、真空槽中に存在する酸素と反応し、BaO、電子注入電極層が形成される。

【0069】次に、上記真空蒸着装置に連結されている別の真空槽の基板ホルダーに基板を移送しセットした。なお、この間真空度は保たれたままである。上記、別の真空槽はDCマグネトロンスパッタリングによりIn-Zn-O系酸化物膜を形成できると設備されている。In-Zn-O系酸化物膜を形成させるためのターゲットは、In、O、とZn O₂からなる焼結体であり、Inの原子比 (In/(In+Zn)) は0.84である。この真空槽のアルゴンガスと酸素ガスの混合ガス (体積比で100:5.0) を3×10⁻¹Paとなるまで導入し、スパッタリング出力を20W、基板温度を室温に設定して膜厚200nmの非晶質透明電極を形成させた。なお、In-Zn-O系酸化物膜が非晶質であることは、ITO薄膜が蒸着されていないガラス基板を用いて上記と同様の方法により積層体を形成し、X線回折により確認した。

【0070】<有機EL素子の評価>この製造法により形成された非晶質透明電極について、実施例1と同様に面抵抗値を調べたところ、16Ω/□であった。そして、膜厚が200nmであるため、比抵抗は、 $3.2 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ と低抵抗であることが確認された。【0071】次に、ITO薄膜を陽極とし、前記非晶質透明電極を陰極として、電圧を8V印加したところ、 $3.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度となり、非晶質透明電極より観察したところ、 $80 \text{ Cd}/\text{m}^2$ の発光があった。発光は、Alqより生じた緑色発光であった。更に、この素子を大気中、70%RHの雰囲気中に100時間放置したところ、無発光点は肉眼では観察されず、素子の発光効率も落ちず、発光性能が維持されていた。

【0072】実施例3

<有機EL素子の作成>実施例1で用いたものと同様のITO薄膜付きガラス基板を、実施例1と同様に真空蒸着装置内に基板ホルダーに取り付け、真空蒸着5×10⁻¹Paまで減圧した。なお、あらかじめ真空蒸着装置の抵抗加熱ポートには、CuPc、TPD及びAlqをそれぞれ200mgずつ入れ、また抵抗加熱フィラメント

にはアルミニウム-リチウム合金 (Li 含量: 2 重量%) を入れておいた。

【0073】まず、CuPc を ITO 薄膜付きガラス基板上に 2.5 nm 蒸着し、次に TPD を 40 nm 蒸着し、更に Alq を 60 nm 蒸着した。次に、形成された積層体の上にマスクを配置し、電子注入電極であるマグネシウム (Mg) を蒸着速度 1.4 nm/秒で、電子伝導性化合物である Alq を 0.1 nm/秒で同時に蒸着し、膜厚 10 nm の混合電子注入電極とした。

【0074】次に、上記真空蒸着装置に連結されている別の真空槽の基板ホルダーに基板を移送しセットした。なお、この真空度は保たれたままである。上記、別の真空槽は DC マグネトロンスパッタリングにより In-Zn-O 系酸化物膜を形成できるように設備されている。In-Zn-O 系酸化物膜を形成させるためのターゲットは、In, O, と ZnO とからなる焼結体である。In の原子比 $[In/(In+Zn)]$ は 0.84 である。この真空槽のアルゴンガスと酸素ガスの混合ガス (体積比 1000:5.0) を 3×10^{-1} Pa とするまで導入し、スパッタリング出力を $1W/cm^2$ 、基板温度を室温に設定して膜厚 200 nm の非晶質透明導電膜を形成させた。なお、In-Zn-O 系酸化物膜が非晶質であることは、ITO 導電膜が蒸着されていないガラス基板を用いて上記と同様の方法により積層体を形成し、X 線回折により確認した。

【0075】<有機 EL 素子の詳細>この製造法により形成された非晶質透明導電膜について、実施例 1 と同様にして面抵抗値を調べたところ、 $20 \Omega/\square$ であった。そして、膜厚が 200 nm であるため、比抵抗は、 $0.014 \Omega \cdot cm$ と低抵抗であることが確認された。

【0076】次に、ITO 導電膜と、前記非晶質透明導電膜を陰極として、電圧を 8 V 印加したところ、 $2.9 mA/cm^2$ の電流密度となり、非晶質透明導電膜より観察したところ、 $60 cd/m^2$ の発光があった。発光は、Alq より生じた緑色発光であった。更に、この素子を大気中、70% RH の雰囲気中 100 時間放置したところ、無発光点は肉眼では観察されず、素子の発光効率も落ちず、発光性能が維持されていた。

【0077】実施例 4

<有機 EL 素子の作製>実施例 1 で用いたものと同様の ITO 導電付きガラス基板を、実施例 1 と同様真空蒸着装置内の基板ホルダーに取り付け、真空槽を 5×10^{-1} Pa まで減圧した。なお、あらかじめ真空蒸着装置の抵抗加熱ゲートには、CuPc、TPD 及び Alq をそれぞれ 200 nm ずつ入れ、また抵抗加熱フィラメントにはアルミニウム-リチウム合金 (Li 含量: 2 重量%) を入れておいた。

【0078】まず、CuPc を ITO 導電付きガラス基板上に 2.5 nm 蒸着し、次に TPD を 40 nm 蒸着し、更に Alq を 60 nm 蒸着した。次に、形成された積層体

の上にマスクを配置し、Al-Li 合金を膜厚 2 nm とするように蒸着した。ただし、本実施例においては、島状に不連続になるように蒸着させ、電子注入電極層とした。

【0079】次に、上記真空蒸着装置に連結されている別の真空槽の基板ホルダーに基板を移送しセットした。なお、この真空度は保たれたままである。上記、別の真空槽は DC マグネトロンスパッタリングにより In-Zn-O 系酸化物膜を形成できるように設備されている。In-Zn-O 系酸化物膜を形成させるためのターゲットは、In, O, と ZnO とからなる焼結体である。In の原子比 $[In/(In+Zn)]$ は 0.84 である。この真空槽のアルゴンガスと酸素ガスの混合ガス (体積比 1000:5.0) を 3×10^{-1} Pa とするまで導入し、スパッタリング出力を $1W/cm^2$ 、基板温度を室温に設定して膜厚 200 nm の非晶質透明導電膜を形成させた。なお、In-Zn-O 系酸化物膜が非晶質であることは、ITO 導電膜が蒸着されていないガラス基板を用いて上記と同様の方法により積層体を形成し、X 線回折により確認した。

【0080】また、島状電子注入電極の形成については、上記の EL 素子の作成方法において、Al-Li 合金を蒸着して段階で止めた積層体を別途作成し、走査型電子顕微鏡により、島状に蒸着されていることを確認した。

【0081】<有機 EL 素子の詳細>前記実施例の製造法により形成された非晶質透明導電膜について、実施例 1 と同様にして面抵抗値を調べたところ、 $15 \Omega/\square$ であった。そして、膜厚が 200 nm であるため、比抵抗は、 $3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ と低抵抗であることが確認された。

【0082】次に、ITO 導電膜と、前記非晶質透明導電膜を陰極として、電圧を 8 V 印加したところ、 $3.8 mA/cm^2$ の電流密度となり、非晶質透明導電膜より観察したところ、 $65 cd/m^2$ の発光があった。発光は、Alq より生じた緑色発光であった。更に、この素子を大気中、70% RH の雰囲気中 100 時間放置したところ、無発光点は肉眼では観察されず、素子の発光効率も落ちず、発光性能が維持されていた。

【0083】

【発明の効果】本発明の有機 EL 素子は、低抵抗かつ高透明の陰極を有するため、発光効率よく素子の面から取り出すことができる。また、耐久性に優れる。このため、本発明の有機 EL 素子は、たとえば情報機器のディスプレイなどに好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の有機 EL 素子の一例の構成を示す断面図である。

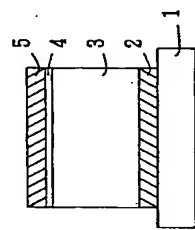
【図 2】本発明の有機 EL 素子において、島状電子注入電極が、非晶質透明導電膜と有機層との界面に存在する場合の一例の構成を示す断面図である。

【図 3】本発明の有機 EL 素子の利用態様の一例を単純化して示したものであって、非晶質透明導電膜の外側にカラーフィルターを付加した構成を示す断面図である。

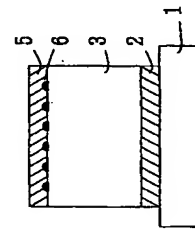
【図 4】本発明の有機 EL 素子の利用態様の一例を単純化して示したものであって、非晶質透明導電膜の外側に黒色吸収層を備えた構成を示す断面図である。

【図 5】本発明の有機 EL 素子の利用態様の一例を単純化して示したものであって、透明陰極の外側に背黄色形成層を備えた構成を示す断面図である。

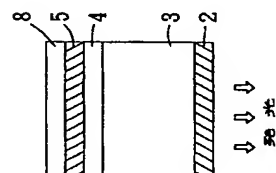
【図 1】



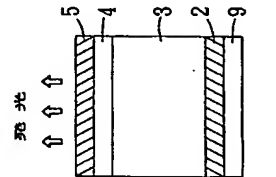
【図 2】



【図 4】



【図 5】



【図 3】

